



18

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C08J 3/24, C08K 5/10, C08L 101/14</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42515</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 26. August 1999 (26.08.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/01093 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 19. Februar 1999 (19.02.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 07 501.4      21. Februar 1998 (21.02.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Heinrich-Heine-Strasse 15, D-65527 Niedernhausen (DE). FRENZ, Volker [DE/DE]; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). STÜVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfengarten 35, D-65812 Bad Soden (DE). ENGELHARDT, Fritz [DE/US]; 131 Harbour Watch Drive, Chesapeake, VA 23320 (US). DANIEL, Thomas [DE/US]; 4161 Prindle Court #204, Chesapeake, VA 23321 (US).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> SECONDARY CROSS-LINKING OF HYDROGELS BY MEANS OF BORIC ACID ESTERS <b>(54) Bezeichnung:</b> NACHVERNETZUNG VON HYDROGELEN MITTELS BORSÄUREESTERN  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for the surface secondary cross-linking of water-absorbent polymers by treatment of the polymers with a solution for surface secondary cross-linking. According to said method the polymers during or after spraying are subjected to secondary cross-linking and dried by raising the temperature to 50–250 °C and the cross-linking agent contains a boric acid ester with a bivalent or trivalent alcohol dissolved in an inert solvent. The invention also relates to water-absorbent polymers obtainable in accordance with the above method and to their use in hygiene articles, packing materials and non-woven materials.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender Polymere durch Behandlung der Polymerer mit einer Oberflächennachvernetzungslösung, wobei die Polymerer während oder nach dem Aufsprühen durch Temperaturerhöhung auf 50–250 °C nachvernetzt und getrocknet werden und wobei der Vernetzer einen Ester der Borsäure mit einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol in einem inerten Lösemittel gelöst enthält, wasserabsorbierende Polymere, die nach dem beschriebenen Verfahren erhältlich sind, sowie ihre Verwendung in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und Nonwovens.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Nachvernetzung von Hydrogelen mittels Borsäureestern

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung von wasserabsorbierenden Hydrogelen mittels Borsäureestern mehrwertiger Alkohole, die so erhältlichen wasserabsorbierenden Polymeren und ihre Verwendung in Hygienear-  
10 tikeln und Verpackungsmaterialien.

Hydrophile, hochquellfähige Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pfropf (co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigne-  
15 ten Pfropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Hydrogele werden als wäßrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tam-  
20 pons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften, wie z.B. Rewet in  
25 der Windel und AUL (Absorption unter Belastung), werden hydrophile, hochquellfähige Hydrogele im allgemeinen oberflächen- oder gelnachvernetzt. Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgesiebten Polymer-  
30 partikel.

Dazu geeignete Vernetzer sind Verbindungen, die mindestens zwei Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen des hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen bilden können. Geeignete Vernetzer  
35 sind beispielsweise Di- oder Polyglycidylverbindungen, wie Phosphonsäurediglycidylester, Alkoxysilylverbindungen, Polyaziridine, Polyamine oder Polyamidoamine, wobei die genannten Verbindungen auch in Mischungen untereinander verwendet werden können (siehe beispielsweise EP-A-0 083 022, EP-A-0 543 303 und  
40 EP-A-0 530 438). Als Vernetzer geeignete Polyamidoamine sind insbesondere in der EP-A-0 349 935 beschrieben.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Vernetzer ist deren hohe Reaktivität. Diese ist zwar, was den chemischen Umsatz betrifft, erwünscht, birgt aber ein höheres toxikologisches Potential. Die  
45 Verarbeitung derartiger Vernetzer im Produktionsbetrieb erfordert besondere Schutzvorkehrungen, um den Anforderungen der geltenden

## 2

Sicherheitsbestimmungen und der Arbeitsplatzhygiene gerecht zu werden. Darüber hinaus erscheint die Verwendung derartig modifizierter Polymere in Hygieneartikeln bedenklich.

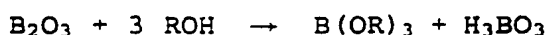
- 5 Als Vernetzer sind auch polyfunktionelle Alkohole bekannt. Beispielsweise lehren EP-A-0 372 981, US-A-4 666 983 sowie US-A-5 385 983 die Verwendung von hydrophilen Polyalkoholen bzw. die Verwendung von Polyhydroxytensiden. Die Reaktion wird hier-  
nach bei Temperaturen von 120-250°C durchgeführt. Das Verfahren  
10 hat den Nachteil, daß die zur Vernetzung führende Veresterungs-  
reaktion selbst bei diesen Temperaturen nur relativ langsam ab-  
läuft.

- Somit bestand die Aufgabe darin, unter Verwendung relativ reakti-  
15 onsträger, aber dennoch mit Carboxylgruppen reaktionsfähiger  
Verbindungen eine im Vergleich zum Stand der Technik ebenso gute  
oder bessere Gel- bzw. Oberflächennachvernetzung zu erreichen.  
Diese Aufgabe war so zu lösen, daß die Reaktionszeit möglichst  
kurz und die Reaktionstemperatur möglichst niedrig sind. Im  
20 Idealfall sollten dieselben Reaktionsbedingungen herrschen wie  
bei der Verwendung von hochreaktiven Epoxiden.

- Überraschend wurde nun gefunden, daß Ester der Borsäure mit mehr-  
wertigen Alkoholen als Oberflächennachvernetzungsmittel gut ge-  
25 eignet sind. Diese Ester sind synthetisch leicht zugänglich durch  
Umsetzung von Borsäure oder Boroxid mit Alkohol.

- Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Oberflächennach-  
vernetzung wasserabsorbierender Polymere durch Behandlung der  
30 Polymeren mit einer Oberflächennachvernetzungslösung, wobei die  
Polymeren während oder nach dem Behandeln durch Temperatur-  
erhöhung nachvernetzt und getrocknet werden, dadurch gekennzeich-  
net, daß der Vernetzer einen Ester der Borsäure mit einem zwei-  
oder mehrwertigen Alkohol in einem inerten Lösemittel gelöst ent-  
35 hält.

- Unter einem Borsäureester versteht man eine Verbindung der Formel  
 $B(OR)_3$ . Borsäureester bilden sich z.B. bei der Reaktion von Bor-  
säureanhydrid  $B_2O_3$  mit Alkoholen unter gleichzeitiger Bildung von  
40 Borsäure gemäß

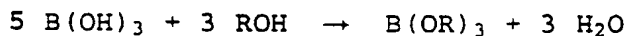


oder bei höherem Alkoholüberschuß gemäß

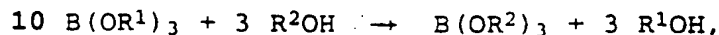
- 45  $B_2O_3 + 6 ROH \rightarrow 2 B(OR)_3 + 3 H_2O$

## 3

oder durch die Reaktion von Borsäure mit Alkoholen bei gleichzeitiger Abtrennung des Wasser während der Veresterungsreaktion gemäß

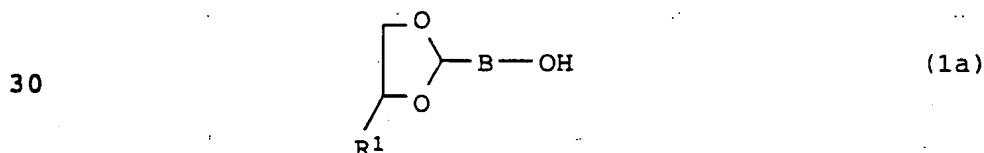


Höhere Ester der Borsäure sind beispielsweise durch Umesterungsreaktionen zugänglich:

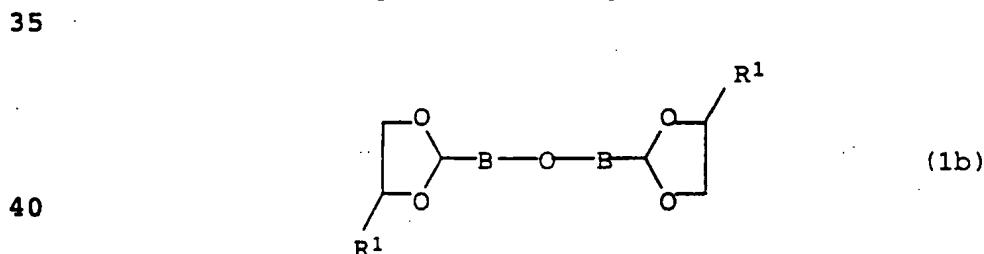


wobei der niedrigsiedendere Alkohol  $\text{R}^1\text{OH}$  destillativ aus der Gemisch getrennt wird.

- 15 Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren zur Oberflächennachvernetzung eingesetzten Borsäureester handelt es sich um Ester di- oder polyfunktioneller Alkohole. Bei Umsetzung der Borsäure oder des Borsäureanhydrids oder bei der Umesterungsreaktion mit bi- oder polyfunktionellen Alkoholen können sich auch cyclische
- 20 Verbindungen oder Polyester bilden. Betrachtet man die Reaktion von Ethylenglykol ( $\text{R}^1=\text{H}$  in den Formeln 1a-1d) oder Propandiol-1,2 ( $\text{R}^1=\text{CH}_3$  in den Formeln 1a-1d), so können sich folgende Borsäureester bilden:
- 25 Bei einem stöchiometrischen Unterschuß von Alkohol bildet sich zunächst bevorzugt eine teilveresterte Borsäure wie z.B.



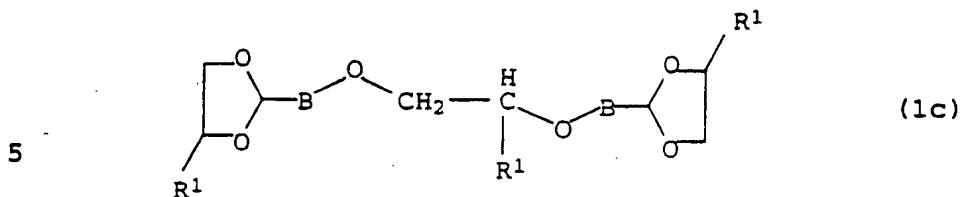
oder auch das entsprechende Anhydrid dieser Verbindungen:



Eine vollständige Veresterung führt bevorzugt zu folgenden Produkten:

45

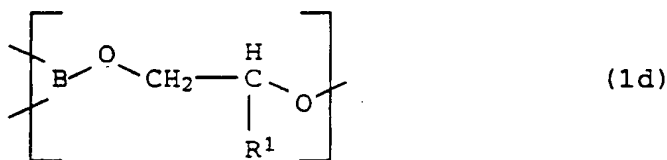
4



10

daneben in geringerem Ausmaß zu zyklischen Verbindungen und Polyester mit folgender Wiederholungseinheit

15



Verwendet man andere, von Ethylenglykol oder Propandiol-1,2 verschiedene di- oder polyfunktionelle Alkohole, so bilden sich die analogen Borsäureester.

20

Der Rest R¹ steht für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Die Temperatur zur Nachvernetzung beträgt bevorzugt 50-250°C, insbesondere zwischen 50-200°C, speziell zwischen 100-180°C.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Oberflächennachvernetzungs-  
lösung kann ein saurer Katalysator zugesetzt werden. Als Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren sind alle anorganischen  
30 Säuren, deren korrespondierende Anhydride, bzw. organischen Säuren und deren korrespondierende Anhydride verwendbar. Beispiele sind Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure und Toluolsulfonsäure. Insbesondere sind auch deren polymere Formen, Anhydride, sowie die  
35 sauren Salze der mehrwertigen Säuren geeignet. Beispiele hierfür sind Boroxid, Schwefeltrioxid, Diphosphorpentoxid und Ammoniumdihydrogenphosphat.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt,  
40 daß eine Lösung des Oberflächennachvernetzlers auf das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluß an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann. Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des  
45 Vernetzers in Reaktionsmischern und Sprühmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen wie beispielsweise Lödige-Mischer, ®BEPEX-Mischer, ®NAUTA-Mischer, ®SHUGGI-Mischer oder ®PROCESSALL. Über-

dies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner wie z.B. ein Hordentrockner, ein Drehrohrföhrfen, oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden. Die Verweilzeit bei der bevorzugten Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner liegt bei 5 bis 90 Minuten, bevorzugt bei weniger als 30 Minuten, ganz besonders bevorzugt bei weniger als 10 Minuten.

Als inertes Lösemittel setzt man bevorzugt Wasser sowie Gemische von Wasser mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen ein. Es können jedoch alle mit Wasser unbegrenzt mischbaren organischen Lösemittel, wie beispielsweise bestimmte Ester und Ketone eingesetzt werden, die nicht selbst unter den Verfahrensbedingungen reaktiv sind. Sofern ein Alkohol/Wasser-Gemisch eingesetzt wird, beträgt der Alkoholgehalt dieser Lösung beispielsweise 10-90 Gew.-%, bevorzugt 30-70 Gew.-%, insbesondere 40-60 Gew.-%. Es können alle mit Wasser unbeschränkt mischbaren Alkohole eingesetzt werden sowie Gemische mehrerer Alkohole (z.B. Methanol + Glycerin + Wasser). Besonders bevorzugt ist die Verwendung folgender Alkohole in wäßriger Lösung: Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol und besonders bevorzugt 1,2-Propandiol sowie 1,3-Propandiol. Die Oberflächennachvernetzungslösung wird in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, bezogen auf die Polymermasse, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist eine Lösungsmenge von 2,5-15 Gew.-% bezüglich Polymer. Der Vernetzer selbst wird dabei in einer Menge von 0,01-1,0 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer, verwendet.

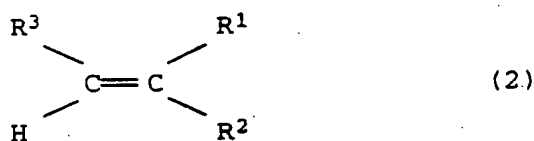
Das wasserabsorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere enthalten (0,001-10 mol-%), ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere die über radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein mehrfunktioneller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie z.B. Pentaerythritoltriallylether oder Trimethylolpropandiallylether).

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren, Pffropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pffropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in

wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in US-A-4 286 082, DE-C-27 06 135, US-A-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, 5 DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, 10 DE-A-26 12 846, DE-A-40 20 780 EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4 057 521, US-A-4 062 817, US-A-4 525 527, US-A-4 295 987, US-A-5 011 892, US-A-4 076 663 oder US-A-4 931 497. Der Inhalt der vorstehend genannten Patentdokumente ist ausdrücklich Bestandteil der vorliegenden Offenbarung. 15 rung.

Zur Herstellung dieser hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren 20 Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure, Alkali-metall- und Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren, sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und Aminoalkyl- 25 gruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide. Des weiteren sind wasserlösliche N-Vinylamide wie N-Vinylformamid oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid geeignet. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der Formel

30



35 worin

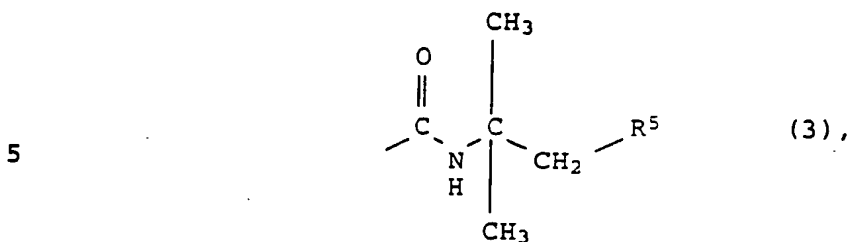
R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R<sup>2</sup> -COOR<sup>4</sup>, eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine mit 40 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel

45



7



10 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder eine Carboxylgruppe,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Alkalimetall- oder Ammoniumion,  
Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und

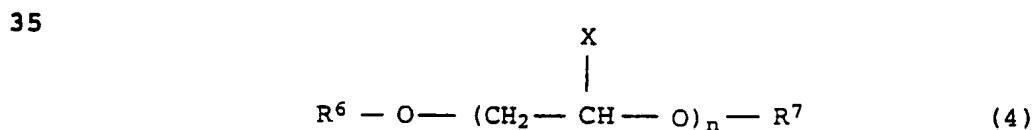
15 R<sup>5</sup> eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe, eine Carboxyl-  
gruppe oder die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser  
Gruppen bedeuten.

Beispiele für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol,  
20 Isopropanol oder n-Butanol. Besonders bevorzugte hydrophile  
Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie die Natrium-,  
Kalium- und Ammoniumsalze dieser Säuren. Gegebenenfalls können  
diese Säuren auch in teilweise neutralisierter Form vorliegen.

25 Geeignete Pfropfgrundlagen für hydrophile Hydrogele, die durch  
Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren erhältlich  
sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Bei-  
spiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere  
Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, ins-

30 besondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydro-  
phile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



40 worin

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder  
Acyl,

45 X Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 000 bedeuten.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl oder Phenyl. Bevorzugte Hydrogele sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in US-A-4 931 497, US-A-5 011 892 und US-A-5 041 496 beschriebene Pfropfcopolymere.

- Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymer Netzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallyl-ethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallyl-ethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Monoethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon.
- Die hydrophilen, hochquellfähigen Hydrogele können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, vorzugsweise ohne mechanische Durchmischung, unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert.
- Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Die Polymerisation kann auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden. Solche sind beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxide wie  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen verwendet werden. Redoxsysteme enthalten als reduzierende Komponente im allgemeinen eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure oder Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminverbindungen, wie sie in DE-C-13 01 566 beschrieben sind.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

- Die erhaltenen Gele werden zu 0 - 100 mol-%, bezogen auf eingesetztes Monomer, neutralisiert, bevorzugt zu 25 - 100 mol-%, und besonders bevorzugt zu 50 - 85 mol-%, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat. Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wäßrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes, und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden.
- Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt unter 10 Gew.-%, bevorzugt unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die bevorzugte Partikelgröße des gesiebten Hydrogels liegt im Bereich 45-1000 µm, besonders bevorzugt bei 45-850 µm, und ganz besonders bevorzugt bei 200-850 µm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein wasserabsorbierendes Polymer, das nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

## 10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

- 5 Zur Bestimmung der Güte der Oberflächennachvernetzung wird das getrocknete Hydrogel dann mit den im Stand der Technik bekannten, Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

Methoden:

10

- 1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC):

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden ca. 0.200 g trockenes Hydrogel in  
15 einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (Bauknecht WS 130, 1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der  
20 aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst wird ein Blindwert bestimmt (Teebeutel ohne Hydrogel), welcher von der Auswaage (Teebeutel mit gequollenem Hydrogel) abgezogen wird.

25

Retention CRC [g/g] = (Auswaage Teebeutel - Blindwert - Einwaage Hydrogel) ÷ Einwaage Hydrogel

- 2) Absorption unter Druck (0,3 / 0,5 / 0,7 psi):

30

Bei der Absorption unter Druck werden 0,900 g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 50 mm, Durchmesser = 60 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe  
35 (Maschenweite 36 micron bzw. 400 mesh) aufgeklebt ist. Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird dann auf ein Filterpapier (S&S 589 Schwarzband, Durchmesser = 90 mm) gestellt, welches auf einer porösen Glasfilterplatte liegt, diese  
40 Filterplatte liegt in einer Petrischale (Höhe = 30 mm, Durchmesser = 200 mm), welche soviel 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält, daß der Flüssigkeitsspiegel zu Beginn des Experiments identisch mit der Oberkante der Glasfritte ist. Man läßt das Hydrogel dann für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die  
45 komplette Zelle mit dem gequollenen Gel von der Filterplatte, und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

## 11

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$\text{AUL [g/g]} = (W_b - W_a) / W_s$$

5

wobei  $W_b$  die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist,

$W_a$  die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist,

10  $W_s$  die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Messzylinder und Abdeckplatte.

Beispiele

15

Herstellung von Borsäureestern

Borsäureester 1

- 20 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 9 mol Ethylenglykol vorgelegt und 1 mol Borsäureanhydrid langsam zugegeben. Die Lösung wird bei 80°C 2 Stunden gerührt. Danach werden nicht umgesetztes Ethylenglykol und Wasser bei reduziertem Druck destillativ abgetrennt. Beim Abkühlen bildet sich eine weiße, wachsartige Substanz.

Borsäureester 2

- 30 In einem Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Rückflußkühler werden 4 mol Propandiol (1,2) vorgelegt und 1 mol Borsäure zugegeben. Es wird bis zum Sieden erhitzt und das Wasser bei Normaldruck abdestilliert. Danach wird bei reduziertem Druck das überschüssige Propandiol-1,2 abdestilliert. Man erhält ebenfalls eine beim Abkühlen wachsartige erstarrende, weiße Substanz.

35

Diese Borsäureester werden erfindungsgemäß zur Vernetzung von superabsorbierenden Polymeren eingesetzt. Die folgenden Beispiele verdeutlichen dabei die vernetzende Wirkung der Borsäureester.

40 Beispiel 1

- In einem 40 l-Plastikeimer werden 6,9 kg reine Acrylsäure mit 23 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 45 g Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von ca. 400 mg Wasserstoffperoxid und 200 mg Ascorbinsäure gestartet. Nach Beendigung der

## 12

Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert, und mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 75 mol-% bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure erreicht wird. Das neutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, mit  
5 einer Stiftmühle gemahlen, und schließlich abgesiebt. Dies ist das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Grundpolymer.

Dieses Grundpolymer (1 kg) wird im Loedige-Pflugschermischer in einem 2-Stufenprozeß mit der Oberflächennachvernetzungslösung be-  
10 sprüht.

Stufe 1: Zunächst wird eine Lösung des Borsäureesters 1 (0,5 Gew.-%, bezogen auf Grundpolymer) in dem Lösungsmittel Ethylenglykol (5 Gew.%, bezogen auf Grundpolymer) aufgesprüht.

15

Stufe 2: Anschließend wird die Temperatur des Heizmantels linear von 50°C auf 200°C gesteigert. Sobald die Produkttemperatur 80-90°C erreicht hat, wird zusätzlich 5 Gew.-% Wasser (bezogen auf Grundpolymer) aufgesprüht. Nach ca. 30 min ist der Prozess beeen-  
20 det, das Hydrogel wird nochmals gesiebt, um Klumpen zu entfernen und kann dann z.B. als wasserabsorbierendes Polymer in Windeln eingesetzt werden. Die Meßwerte für CRC und AUL sind in der Tabelle angegeben.

## 25 Beispiel 2

Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß - bezogen auf eingesetztes Grund-  
30 polymer - folgende Dosierung erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester 1, 4,5 Gew.-% Propylenglykol und 4,5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min getrocknet. In der Tabelle sind die Meßwerte für CRC und AUL angegeben.

## 35 Beispiel 3

Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Grundpolymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß - bezogen auf eingesetztes Grund-  
40 polymer - folgende Dosierung erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester 2, 4,5 Gew.-% Propylenglykol und 4,5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min getrocknet. Die typischen Eigenschaften des Polymers sind in der Tabelle angegeben.

45

## 13

## Beispiel 4

Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Grundpolymer wird in einem Telschig-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß - bezogen auf eingesetztes Grundpolymer - folgende Dosierung erreicht wird: 0,5 Gew.-% Borsäureester 2, 7 Gew.-% Methanol und 3 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 150°C für 60 min getrocknet. Die typischen Eigenschaften dieses wasserabsorbierenden Polymers sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

15	Polymer gemäß	CRC [g/g]	AUL 0.3 psi [g/g]	AUL 0.5 psi [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]
	Beispiel 1	35	35	26	18
	Beispiel 2	37	34	20	14
20	Beispiel 3	33	32	28	23
	Beispiel 4	29	30	27	25
	Vergleich Grundpolymer	42	10	9	9

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächennachvernetzung wasserabsorbierender  
5 Polymere durch Behandlung der Polymeren mit einer Oberflächennachvernetzungs-  
lösung, wobei die Polymeren während oder  
nach dem Behandeln durch Temperaturerhöhung nachvernetzt und  
getrocknet werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Vernetzer  
einen Ester der Borsäure mit einem zwei- oder mehrwertigen  
10 Alkohol in einem inerten Lösemittel gelöst enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
wasserabsorbierende Polymer eine polymere Acrylsäure oder ein  
Polyacrylat ist, insbesondere eine polymere Acrylsäure oder  
15 ein Polyacrylat, die durch radikalische Polymerisation in  
Gegenwart eines multifunktionellen ethylenisch ungesättigten  
Radikalvernetzers, der zusätzlich noch eine oder mehrere  
freie Hydroxylgruppe tragen kann, erhalten wurden.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß zur Vernetzung ein Katalysator verwendet wird, der eine  
anorganische Säure, deren korrespondierendes Anhydrid, eine  
organische Säure oder deren korrespondierendes Anhydrid um-  
faßt.  
25
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es  
sich bei den Säuren um Borsäure, Schwefelsäure, Iodwasser-  
stoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure, Toluol-  
sulfonsäure, sowie deren polymere Formen, Anhydride oder  
30 sauren Salze handelt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, da-  
durch gekennzeichnet, daß das inerte Lösemittel Wasser, ein  
Gemisch von Wasser mit in Wasser unbegrenzt löslichen organi-  
35 schen Lösemitteln oder ein Gemisch von Wasser mit einwertigen  
oder mehrwertigen Alkoholen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei  
Verwendung eines Alkohol/Wasser-Gemischs der Alkoholgehalt  
40 dieser Lösung 10 - 90 Gew.-%, bevorzugt 30 - 70 Gew.-% be-  
trägt.
7. Verfahren nach Anspruch 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Alkohol Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylen-  
45 glykol, 1,2-Propandiol oder 1,3-Propandiol ist.



15

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächennachvernetzungslösung in einem Verhältnis von 1-20 Gew.-%, insbesondere 2,5-15 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Polymeren eingesetzt wird.
9. Wasserabsorbierende Polymere, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Polymere in Hygieneartikeln, Verpackungsmaterialien und in Nonwovens.

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/01093

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08J 3/24, C08K 5/10, C08L 101/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08J, A61L, C08K, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI. CAPLUS. REGISTRY

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5502082 A1 (PETER D. UNGER ET AL), 26 March 1996 (26.03.96)	1-10
A	US 4587308 A1 (MUNEHARU MAKITA ET AL), 6 May 1986 (06.05.86)	1-10
A	US 4497930 A1 (HARUMASA YAMASAKI ET AL), 5 February 1985 (05.02.85)	1-10
A	US 4933213 A1 (DOMINIQUE FOURQUIER ET AL), 12 JUNE 1990 (12.06.90)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1999 (23.06.99)

Date of mailing of the international search report

22 July 1999 (22.07.99)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 99/01093

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0370827 A2 (VISTAKON, INC.), 30 May 1990 (30.05.90) --	1-9
A	US 5662708 A1 (THOMAS G. HAYES, ET AL), 2 September 1997 (02.09.97) — _____	1-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

01/06/99

International application No. .  
PCT/EP 99/01093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5502082 A1	26/03/96	JP 8505431 T WO 9512632 A US 5494940 A US 5541234 A DE 69226203 D,T EP 0625070 A,B ES 2118219 T JP 2620039 B JP 6511197 T US 5525710 A WO 9312877 A	11/06/96 11/05/95 27/02/96 30/07/96 10/12/98 23/11/94 16/09/98 11/06/97 15/12/94 11/06/96 08/07/93
US 4587308 A1	06/05/86	DE 3503458 A,C FR 2559158 A,B JP 1053974 B JP 1779799 C JP 60163956 A	08/08/85 09/08/85 16/11/89 13/08/93 26/08/85
US 4497930 A1	05/02/85	DE 3331644 A GB 2126591 A,B JP 60001204 A JP 1550101 C JP 60001205 A JP 59062665 A	08/03/84 28/03/84 07/01/85 23/03/90 07/01/85 10/04/84
US 4933213 A1	12/06/90	AT 60617 T EP 0270427 A,B FR 2606778 A,B JP 63150326 A	15/02/91 08/06/88 20/05/88 23/06/88
EP 0370827 A2	30/05/90	AT 85628 T AU 622952 B AU 4555089 A BR 8905959 A CA 2003806 A CN 1021447 B CN 1045270 A DE 6890488 U DK 592289 A FI 895630 D GR 1000757 B GR 89100783 A HK 75193 A HU 212118 B IE 64153 B JP 2219831 A NO 175901 B,C PH 26397 A PT 92406 A,B RU 2060525 C US 4889664 A US 5039459 A	15/02/93 30/04/92 31/05/90 19/06/90 25/05/90 30/06/93 12/09/90 25/03/93 26/05/90 00/00/00 30/12/92 31/12/90 06/08/93 28/02/96 12/07/95 03/09/90 19/09/94 02/07/92 31/05/90 20/05/96 26/12/89 13/08/91

Information on patent family members

01/06/99

International application No. .

**PCT/EP 99/01093**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5662708 A1	02/09/97	EP 0850029 A WO 9705832 A	01/07/98 20/02/97
<hr/>			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01093

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>				
IPC6: C08J 3/24, C08K 5/10, C08L 101/14 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
IPC6: C08J, A61L, C08K, C08L				
Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
WPI, CAPLUS, REGISTRY				
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	US 5502082 A1 (PETER D. UNGER ET AL), 26 März 1996 (26.03.96)	1-10		
	--			
A	US 4587308 A1 (MUNEHARU MAKITA ET AL), 6 Mai 1986 (06.05.86)	1-10		
	--			
A	US 4497930 A1 (HARUMASA YAMASAKI ET AL), 5 Februar 1985 (05.02.85)	1-10		
	--			
A	US 4933213 A1 (DOMINIQUE FOURQUIER ET AL), 12 Juni 1990 (12.06.90)	1-9		
	--			
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen. <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie.				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: <table border="0"> <tr> <td>           "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist            "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)            "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht            "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist         </td> <td>           "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist            "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden            "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist            "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist         </td> </tr> </table>			"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
23 Juni 1999		22.07.1999		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 eoo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  H. DANIELSSON  Telefonnr.		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01093

## C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0370827 A2 (VISTAKON, INC.), 30 Mai 1990 (30.05.90)  --	1-9
A	US 5662708 A1 (THOMAS G. HAYES ET AL), 2 September 1997 (02.09.97)  -- -----	1-9

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
01/06/99

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/01093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	5502082	A1	26/03/96	JP	8505431 T	11/06/96
				WO	9512632 A	11/05/95
				US	5494940 A	27/02/96
				US	5541234 A	30/07/96
				DE	69226203 D,T	10/12/98
				EP	0625070 A,B	23/11/94
				ES	2118219 T	16/09/98
				JP	2620039 B	11/06/97
				JP	6511197 T	15/12/94
				US	5525710 A	11/06/96
				WO	9312877 A	08/07/93
US	4587308	A1	06/05/86	DE	3503458 A,C	08/08/85
				FR	2559158 A,B	09/08/85
				JP	1053974 B	16/11/89
				JP	1779799 C	13/08/93
				JP	60163956 A	26/08/85
US	4497930	A1	05/02/85	DE	3331644 A	08/03/84
				GB	2126591 A,B	28/03/84
				JP	60001204 A	07/01/85
				JP	1550101 C	23/03/90
				JP	60001205 A	07/01/85
				JP	59062665 A	10/04/84
US	4933213	A1	12/06/90	AT	60617 T	15/02/91
				EP	0270427 A,B	08/06/88
				FR	2606778 A,B	20/05/88
				JP	63150326 A	23/06/88
EP	0370827	A2	30/05/90	AT	85628 T	15/02/93
				AU	622952 B	30/04/92
				AU	4555089 A	31/05/90
				BR	8905959 A	19/06/90
				CA	2003806 A	25/05/90
				CN	1021447 B	30/06/93
				CN	1045270 A	12/09/90
				DE	6890488 U	25/03/93
				DK	592289 A	26/05/90
				FI	895630 D	00/00/00
				GR	1000757 B	30/12/92
				GR	89100783 A	31/12/90
				HK	75193 A	06/08/93
				HU	212118 B	28/02/96
				IE	64153 B	12/07/95
				JP	2219831 A	03/09/90
				NO	175901 B,C	19/09/94
				PH	26397 A	02/07/92
				PT	92406 A,B	31/05/90
				RU	2060525 C	20/05/96
				US	4889664 A	26/12/89
				US	5039459 A	13/08/91



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören  
01/06/99

**PCT/EP 99/01093**

Formblatt PCT/ISA:210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)